

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl<sup>6</sup>

C08L 9/00

C08K 3/34 C08J 3/24



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 96106950.3

[43]公开日 1997 年 4 月 30 日

[11] 公开号 CN 1148606A

[22]申请日 96.7.4

[30]优先权

[32]95.10.4 [33]FR[31]9511762

[71]申请人 米什兰集团总公司

地址 法国克莱蒙费朗

[72]发明人 热拉尔·德·拉博茨

[74]专利代理机构 永新专利商标代理有限公司  
代理人 刘国平

D2

权利要求书 3 页 说明书 14 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 含有有机硅烷衍生物的以二烯类聚合物为基的橡胶组合物

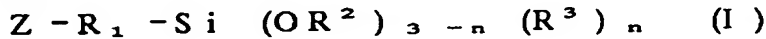
[57]摘要

本发明涉及一种由炭黑或可能有的二氧化硅补强的橡胶组合物，包括至少一种由烷氧基硅烷衍生物功能化或改性的二烯类聚合物和至少一种具有伯胺或仲胺官能团或亚胺官能团的有机硅烷化合物，该组合物可用于尤其是具有改善的滞后性能的轮胎制造上。

(BJ)第 1456 号

## 权 利 要 求 书

1、一种可硫磺硫化的橡胶组合物，包括至少一种功能化的或改性的二烯类聚合物，做为补强剂的炭黑或炭黑与二氧化硅的混合物，其特征在于，功能化的或改性的二烯类聚合物是一种用烷氧基硅烷衍生物功能化的或改性的聚合物，其特征还在于，它进一步包括至少一种具有胺或亚胺官能团的通式为I的有机硅烷化合物，

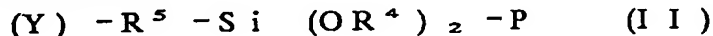


其中：

Z 代表一个伯胺官能团，环状或非环状伯胺官能团或亚胺官能团或聚胺基；  
 $R^1$ ， $R^2$  和  $R^3$  可以是相同的或不同的，代表具有1 - 12 个碳原子、优选1 - 4 个碳原子的烷基、芳基、烷芳基或芳烷基基团，n 为从0，1 和2 中选出的整数。

2、按照权利要求1 的组合物，其特征在于，通式I 中的化合物基团 $R^2$  是含1 到4 个碳原子的低级烷基。

3、按照权利要求1 的组合物，其特征在于，烷氧基硅烷功能化的二烯类聚合物具有通式II：



其中，

Y 代表卤素或烷基、环氧基、缩水甘油醚氧基、乙烯基或烯丙基基团； $R^5$  和  $R^4$ ，可以相同或不同，代表具有1 - 12 个碳原子的烷基、芳基、烷芳基或芳烷基基团；P 代表二烯类聚合物链，选自由含4 到12 个碳原子的共轭二烯类单体聚合反应而制备的均聚物，由一种或多种共轭二烯类相互之间或与一种或多种含8 到20 个碳原子的芳香乙烯类化合物经共聚反应而制备的任何共聚物。

4、按照权利要求3 的组合物，其特征在于，所述的烷氧基硅烷功能化的二烯类聚合物是被3 - 缩水甘油醚氧基丙基三甲氧基硅烷或2 - (3，4 (环氧基环己基) - 乙基三甲氧基硅烷功能化的。

5、按照权利要求1 的组合物，其特征在于，二烯类聚合物是一种丁二烯 - 苯乙烯共聚物或一种丁二烯 - 苯乙烯 - 异戊二烯共聚物。

6、按照权利要求1 的组合物，其特征在于，炭黑代表所有的补强剂。

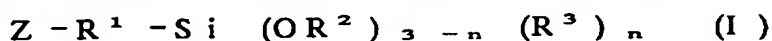
7、按照权利要求1 的组合物，其特征在于，补强剂是由炭黑和二氧化硅的混合物组成的，而后者可能占总填充剂重量的20 % 以上。

8、按照权利要求7 的组合物，其特征是：二氧化硅是一种高度可分散的沉淀二氧化硅，其CTAB 表面积 $\leq 450 \text{ m}^2 / \text{g}$ 。

9、按照权利要求8 的组合物，其特征是：二氧化硅BET 比表面积为10

0 到 3 0 0 m<sup>2</sup> / g (包括 1 0 0 和 3 0 0 m<sup>2</sup> / g), 该 B E T 比表面积与 C T A B 比表面积的比例在 1 到 1 . 2 之间 (包括 1 和 1 . 2 )。

1 0 、制备一种以二烯类弹性体为基且具有改善的滞后性能的可硫磺硫化的橡胶组合物的方法, 其特征在于, 在填加和掺混所有其他组分, 包括用于轮胎加工的橡胶组合物中通常使用的补强剂之前, 向由烷氧基硅烷衍生物功能化或改性的二烯弹性体中, 掺入至少一种通式为 I 的有机硅烷试剂:



其中:

Z 代表一个伯胺官能团, 环状或非环状仲胺官能团或亚胺官能团或聚胺基;  
R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> 和 R<sup>3</sup> 可以是相同的或不同的, 代表具有 1 - 1 2 个碳原子、优选 1 - 4 个碳原子的烷基、芳基、烷芳基或芳烷基基团, n 是从 0, 1 和 2 中选出的整数。

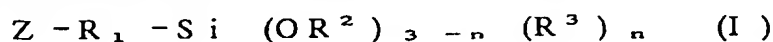
1 1 、按照要求 1 0 的方法, 其特征在于, 在任何热力学处理之前, 加入有机硅烷试剂到功能化的二烯类弹性体中, 有机硅烷试剂随后通过热力学处理结合在弹性体中。

1 2 、按照权利要求 1 0 的方法, 其特征在于, 在功能化的或改性的二烯类弹性体的热力学处理的初始过程之后, 将有机硅烷试剂加入到烷氧基硅烷功能化或改性的二烯类弹性体中, 其特征还在于, 有机硅烷试剂是通过热力学处理掺入二烯类弹性体。

1 3 、按照权利要求 1 0 的方法, 其特征在于, 含有至少一种被烷氧基硅烷衍生物功能化的或改性的二烯类聚合物的弹性体, 通式为 I 的有机硅烷和炭黑被提供给热力学处理的第一阶段, 然后加入常用于制造轮胎的橡胶组合物中的除硫化体系之外的其他组分, 热力学处理持续一段合适时间。

1 4 、按照权利要求 1 2 的方法, 其特征在于, 补强剂由炭黑和硅组成时, 向已经过热力学处理的第一阶段的弹性体中, 依次添加通式为 I 的有机硅烷试剂, 二氧化硅和键合试剂, 油, 最后是与硬脂酸与抗氧剂共同加入的炭黑, 形成的大块弹性体被收集和冷却, 在第二个热力学阶段, 除了硫化体系以外, 常用于这种可硫磺硫化的橡胶组合物中的其他组分被加入其中, 通过热力学处理而相互结合, 然后收集混合物, 在最后一步中掺入硫化体系并收集这种可硫化的组合物。

1 5 、具有提高的抗滚动性的轮胎, 含有一种可硫磺硫化的组合物, 该组合物中包括至少一种功能化或改性的二烯类聚合物和做为补强剂的炭黑或炭黑与二氧化硅的混合物, 其特征在于, 功能化或改性的二烯类聚合物是一种由烷氧基硅烷功能化或改性的聚合物, 其特征还在于, 组合物中进一步包括至少一种具有胺或亚胺官能团的通式为 I 的有机硅烷化合物,

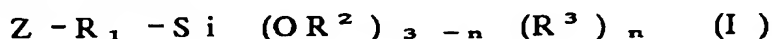


其中:

Z 代表一个伯胺官能团，环状或非环状伯胺官能团或亚胺官能团或聚胺基；  
 $R^1$ ， $R^2$  和  $R^3$  可以是相同的或不同的，代表具有 1 - 12 个碳原子、优选 1 - 4 个碳原子的烷基、芳基、烷芳基或芳烷基基团，n 为从 0，1 和 2 中选出的整数。

16、按照权利要求 15 的轮胎，其特征在于，橡胶组合物进入胎面的组成。

17、一种轮胎胎面，包括一种可硫磺硫化的橡胶组合物，组合物中含有至少一种功能化的或改性的二烯类聚合物及做为补强剂的炭黑与二氧化硅的混合物，其特征在于，功能化的或改性的二烯类聚合物是一种被烷氧基硅烷衍生物功能化或改性的聚合物，其特征还在于，它含有至少一种具有胺或亚胺官能团的通式为 I 的有机硅烷化合物，



其中：

Z 代表一个伯胺官能团，环状或非环状伯胺官能团或亚胺官能团或聚胺基；  
 $R^1$ ， $R^2$  和  $R^3$  可以是相同的或不同的，代表具有 1 - 12 个碳原子、优选 1 - 4 个碳原子的烷基、芳基、烷芳基或芳烷基基团，n 为从 0，1 和 2 中选出的整数。

含有有机硅烷衍生物的以二烯类聚合物为基的橡胶组合物

本发明涉及一种可硫磺硫化的橡胶组合物，其改善了硫化状态的滞后性，组合物中含有一种烷氧基硅烷功能化的二烯类聚合物和作为补强剂的炭黑或炭黑与二氧化硅的混合物，该组合物特别适于加工轮胎。

由于节约燃料和环境保护日趋重要，人们希望能生产出机械性能好和滞后性尽可能小的聚合物，使之能够做为橡胶组合物而加工成各种半成品，进而用来加工轮胎，例如，可用作底层，不同种类橡胶的过渡层，金属或织物增强的后压橡胶，侧壁胶和底板胶，以获得高性能的，尤其是减少滚动阻力的轮胎。

为了达到这一目标，业已提出很多方案，尤其是在聚合反应的后期采用偶合、接枝或加入功能化试剂的方法，以改善二烯类聚合物和共聚物的性质。大量的解决方法主要集中在使用以炭黑为补强剂的改性聚合物上，该聚合物可以使炭黑与改性聚合物间有良好的相容性。使用补强白色填充物，特别是二氧化硅，经长期证明是不适宜的。这种低劣性质的组合物，导致了以此加工成轮胎的低劣性。就这种现在技术为例，我们可以引用美国专利4,550,142，它描述了含炭黑和由二苯酮衍生物功能化的一种二烯类聚合物为基的橡胶组合物，该组合物已被证明提高了滞后性能。美国专利5,159,009描述了以二烯类聚合物为基的组合物中，使用聚硫烷氧基硅烷衍生物改性的炭黑；美国专利4,820,751描述了一种能被用来制造轮胎的一种橡胶组合物，其中含有与硅烷偶联剂协同使用的炭黑，当所述的组合物用来形成胎面时，此炭黑可以与最少量的二氧化硅一同使用；最后，欧洲专利申请A1-0,519,188，描述了用于加工轮胎胎面的组合物，含有二烯类橡胶基材和有机硅改性的炭黑，这些有机硅对母胶是特异的。

多种方法已集中在：考虑用二氧化硅做补强剂的组合物，来加工轮胎胎面。这种现有技术的例子为，欧洲专利申请A-0299074描述了用二氧化硅填充的一种二烯类橡胶组合物，其中主要成分是以具非水解烷氧基团的硅烷功能化的二烯类聚合物。欧洲专利申请A-0,447,066描述了一种二氧化硅填充组合物，含有一种用卤代硅烷化合物的方法功能化的二烯类聚合物。尽管通过使用这种功能化的聚合物而使性质有些提高，但在上述现有技术里描述的含二氧化硅的组合物在轮胎胎面的使用中还没有达到期望值，因为它们所表现出的性质尽管有所改善，但与要求的水平相比仍有很多不足。

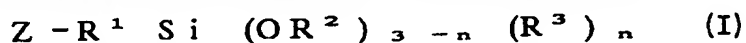
本发明目的是关于一种用炭黑或炭黑和二氧化硅补强的二烯类橡胶组合物，该组合物可用于制造轮胎，尤其是胎面，以改善其滞后性能。

本发明的另一目的是大大降低二烯类橡胶组合物滞后性但不降低其他性能的一种方法，该组合物可用于制造轮胎，尤其是胎面。

本发明的再一目的是轮胎胎面和减少了滚动阻力的轮胎。

申请人已惊奇地发现在不影响其他性能的基础上，大大降低二烯类橡胶组合物的滞后性是可能的，该组合物可用于制造轮胎，特别是胎面，它含有炭黑或炭黑与二氧化硅的混合物做为补强剂，并且使用了至少一种用烷氧基硅烷衍生物改性或功能化的二烯类聚合物和至少一种有一个或多个胺(amine)或亚胺(imine)官能团的有机硅烷化合物。

本发明涉及一种可硫磺硫化的橡胶组合物，其包括至少一种功能化的或改性的二烯类聚合物和作为补强剂的炭黑或炭黑与二氧化硅的混合物，其特征在于功能化的或改性的二烯类聚合物是一种烷氧基硅烷功能化的聚合物或由一种烷氧基硅烷衍生物改性的聚合物，其特征还在于，该组合物还包括至少一种含有一个或多个胺或亚胺官能团的通式为I 有机硅烷化合物，



式中：

Z 代表伯胺官能团、环状或非环状仲胺官能团、或是亚胺官能团，或是一种聚胺基 (polyamine radical)。

$R^1$ ， $R^2$ ， $R^3$  可以相同或不同，代表含有1 到12 个碳原子、优选是1 到4 个碳原子的烷基、芳基、烷芳基或芳烷基基团。

n 是从0，1 和2 中选出的整数。

所有由一种烷氧基硅烷功能化的或改性的聚合物均是合适的，但优选是通式为II 的聚合物：



式中：

Y 代表卤素或烷基，环氧基，缩水甘油醚氧基，乙烯基，烯丙基； $R^5$  和 $R^4$  可以相同或者不同，代表含有1 到12 个碳原子的烷基、芳基、芳烷基或烷芳基基团，P 代表一个二烯类聚合物链，选自含有4 到12 个碳原子的共轭二烯类单体经聚合反应得到的任何均聚物；或者一个或多个共轭二烯类单元彼此之间共聚或与一或多个具8 到20 个碳原子的芳乙烯类化合物经共聚反应得到的任何共聚物。就共轭二烯类化合物而言比较合适的是：1，3 - 丁二烯，2 - 甲基 - 1，3 - 丁二烯，2，3 - 二 ( $C_1 - C_5$  烷基) - 1，3 - 丁二烯，如：2，3 - 二甲基 - 1，3 - 丁二烯，2，3 - 二乙基 - 1，3 - 丁二烯，2 - 甲基 - 3 - 乙基 - 1，3 - 丁二烯，2 - 甲基 - 3 - 异丙基 - 1，3 - 丁二烯，芳基 - 1，3 - 丁二烯，1，3 - 戊二烯，2，4 - 己二烯等。

就芳乙烯化合物而言比较适合的，尤其是：苯乙烯，邻 -，间 - 和对 - 甲基苯乙烯，市售“乙烯基 - 甲苯”混合物，对叔丁基 - 苯乙烯，甲氧基 - 苯乙烯，

氯苯乙烯, 乙烯基-1, 3, 5-三甲基苯, 二乙烯基苯, 乙烯基萘等。共聚物中可能含有99%到20% (重量) 的二烯类单元及1%到80% (重量) 的芳香乙烯基单元。

以烷氧基硅烷化合物功能化的或改性的二烯类聚合物可能具有一些与聚合反应条件相关的微观结构。这些聚合物可能是嵌段的、统计学的、有序 (s e q u e n c e d) 或微观有序的聚合物等, 通过本体聚合, 乳液聚合, 扩散或溶液聚合来制备。在阳离子聚合的情况下, 聚合物的微观结构可以由改性剂或链调节剂的存在与否和用量来确定。

优选地, 合适的是聚丁二烯, 聚异戊二烯和丁二烯-苯乙烯共聚物。在聚丁二烯中, 尤以1, 2-位聚合含量在4%到80%之间, 或顺式1, 4-位聚合含量在80%以上为佳; 而在丁二烯-苯乙烯共聚物中, 则以苯乙烯的重量百分比在5%到50%为好, 更好在20%到40%之间, 而丁二烯部分中以1, 2位聚合比例在4%到65%, 反式1, 4位聚合比例在30%到80%之间为最佳。就丁二烯-苯乙烯-异戊二烯共聚物而言, 适合的共聚物应是: 苯乙烯的重量百分含量在5%到50%, 最好在10%到40%之间, 异戊二烯的重量百分含量在15%到60%, 最好在20%到50%之间, 丁二烯重量百分含量在5%到50%, 最好在20%到40%之间; 其中丁二烯以1, 2位聚合的比例在4%到80%之间, 1, 4-反式位聚合的比例在6%到80%, 异戊二烯以1, 2和3, 4位聚合的比例在5%到70%之间, 而1, 4-反式位聚合的异戊二烯比例在10%到50%。

由烷氧基硅烷衍生物改性或功能化的二烯类聚合物可通过一种或多种单体按已知的方法进行聚合或共聚合反应而得到, 聚合或共聚合反应是在阴离子或非阴离子的存在下进行的, 使用单官能团或多官能团引发剂以获得活性或非活性聚合物, 然后与烷氧基硅烷进行功能化反应 (如美国专利3, 244, 664 或法国专利申请94/08887 所述, 两篇文献引入本文作参考), 或按法国专利申请A 1-2, 340, 323 所述进行改性反应。

作为前述通式I 中有机硅烷化合物的非限定性例子, 值得一提的是氨基丙基三甲氧基硅烷, 氨基丙基三乙氧基硅烷, 氨基丙基甲基二甲氧基硅烷, 氨基丙基二甲基甲氧基硅烷, 甲基氨基丙基三甲氧基硅烷、二甲基氨基丙基三甲氧基硅烷, 甲基氨基丙基三甲氧基硅烷, 甲基氨基丙基三乙氧基硅烷, 二甲丙基三乙氧基硅烷, 哌啶子基丙基三甲氧基硅烷, 咪唑啉丙基三甲氧基硅烷, 氨基乙基氨基丙基三甲氧基硅烷, 吡咯烷基丙基三甲氧基硅烷, 哌嗪丙基三甲氧基硅烷, 吗啉代丙基三甲氧基硅烷, 吡唑啉丙基三甲氧基硅烷, 三唑啉丙基三甲氧基硅烷, 苯亚甲基丙基氨基三甲氧基硅烷。在100份的功能化聚合物中, 式I 的有机硅烷化合物的用量可在0.1到10重量份。

至于在本发明的橡胶组合物中所用的炭黑, 可以说所有的炭黑都适合, 无论

是经过氧化或其他化学处理而改性的，还是没有经过改性。特别是商业炭黑或传统上用于轮胎、特别是胎面的炭黑。这些炭黑的非限定性例子，可提到的炭黑有 N 2 3 4，N 3 3 9，N 3 2 6，N 3 7 5 等。这些炭黑可以代表所有补强剂，但它也可以用来与一种白色填充剂混合，尤其是与二氧化硅混合，所有的二氧化硅都适用，包括常规二氧化硅，或高度可分散沉淀二氧化硅，后者比前者更好。

对于这种高度可分散的二氧化硅，应理解的是那些在很大的聚合物基材中能解聚和分散的二氧化硅，这可以通过电子显微镜或光学显微镜薄切片观察到。作为这种高度可分散的聚合物，可提及的是 C T A B 表面积小于  $450 \text{ m}^2 / \text{g}$  的二氧化硅，特别是欧洲专利申请 A - 0, 1 5 7, 7 0 3 和 A - 0, 5 2 0, 8 6 2 中描述的那些二氧化硅（该两篇文献引入本文作参考），或 A k z o 公司的 P e r k a s i l K S 3 4 0 二氧化硅，R h o n e - P o u l e n c 的 Z e o s i l 1 1 6 5 二氧化硅，P P G 的 H i - S i l 二氧化硅，H u b e r 的 Z e o p o l 8 7 4 1 和 Z e o p o l 8 7 4 5 二氧化硅。更适合的二氧化硅是 C T A B 比表面积在  $100 - 300 \text{ m}^2 / \text{g}$  之间（包括  $100 \text{ m}^2 / \text{g}$  和  $300 \text{ m}^2 / \text{g}$ ）、B E T 比表面积为  $100 - 300 \text{ m}^2 / \text{g}$ （包括  $100 \text{ m}^2 / \text{g}$  和  $300 \text{ m}^2 / \text{g}$ ）的二氧化硅。更优选的是那些 B E T 比表面积和 C T A B 比表面积比在 1.0 和 1.2 之间的二氧化硅。它们的其他性质并不很重要，例如：油的吸附性，孔隙率和孔的分布，平均孔径，聚集体的平均投影面积等，以及二氧化硅所处的物理状态，例如：微球，颗粒，粉末等等，当然，二氧化硅也指各种不同二氧化硅的混合物。二氧化硅可以单独使用或与其他白色填充剂混合使用。C T A B 比表面积由 1 9 8 7 年 1 1 月的 N F T 方法 4 5 0 0 7 来确定，B E T 比表面积由美国化学协会期刊第 8 0 卷 3 0 9 页（1 9 3 8）中描述的 B R U N A U E R，E M M E T 和 T E L L E R 方法确定，这一确定方法与 1 9 8 7 年 1 1 月的 N F T 标准 4 5 0 0 7 一致。

基于烷氧基硅烷功能化或改性的聚合物，填充物的含量可以在 3 0 到 1 0 0 份之间变化。在填充混合物中二氧化硅的比例可以在每 1 0 0 份炭黑中为 1 到 2 0 0 重量份之间变化；二氧化硅可以占总补强剂的 1 % 到 7 0 %（重量）。本发明的橡胶组合物可以仅含一种或几种烷氧基硅烷功能化或改性的二烯类聚合物，也可以与任何其他常规使用的二烯类弹性体共混，尤其与任何其他常规使用于轮胎胎面的弹性体混合使用。作为常规弹性体的非限制性例子，值得一提的是天然橡胶、对应于通式 II 的功能化聚合物 P 链的非功能化二烯类聚合物或类似的聚合物，由烷氧基硅烷试剂以外的功能化试剂，例如锡或苯酮的衍生物偶合，接枝或能化，如美国专利 3, 3 9 3, 1 8 2、3, 9 5 6, 2 3 2、4, 0 2 6, 8 6 5、4, 5 5 0, 1 4 2 和 5, 0 0 1, 1 9 6 中所述。

当共混使用的常规弹性体是天然橡胶或是一种或多种非功能化的二烯类聚合物如聚丁二烯，聚异戊二烯，丁苯共聚物或丁二烯 - 苯乙烯 - 异戊二烯共聚物时，



这些弹性体以100份烷氧基硅烷功能化或改性的二烯类聚合物计，其重量份为1到70份。当共混材料中使用的是用通式I的烷氧基硅烷化合物以外的功能化试剂功能化的聚合物时，这种弹性体以100份烷氧基硅烷功能化或改性聚合物计，其重量份为1到100份。

本发明的组合物，显而易见可含有其他组分和常用于橡胶混合物中的各种添加剂，例如：增塑剂，颜料，抗氧剂，硫磺，硫化促进剂，延展油，一种或多种二氧化硅偶合和/或链合剂，和/或一种或多种二氧化硅的遮盖剂，如多羟基化合物，胺，烷氧基硅烷等。

本发明的另一目的是制备二烯类橡胶组合物的新方法，该组合物包括作为补强剂的炭黑或炭黑与二氧化硅的混合物，其特征为：至少一种通式为I的含有胺和亚胺的有机硅烷化合物经热力学处理而与弹性体相结合，该弹性体含有至少一种由烷氧基硅烷衍生物功能化或改性的二烯类聚合物。

可通过合适的设备掺入通式为I的有机硅烷，如密炼机或公知的挤出机。

按照第一种方法，将含有至少一种烷氧基硅烷功能化或改性的二烯类聚合物的弹性体或者混合物进行第一步热力学处理阶段，然后通式为I的有机硅烷被加到弹性体中，两种组分进入第二阶段的混合，除了硫化体系以外，炭黑和其他通常用于制造轮胎的橡胶组合物的组分被加入其中，热力学过程再持续一段合适时间。

按第二种方法，将含有至少一种由烷氧基硅烷衍生物功能化或改性的二烯类聚合物的弹性体和通式为I的有机硅烷进行热力学处理的第一阶段，接着，除了硫化体系以外，炭黑和其他通常用于制造轮胎的橡胶组合物的组分被加入其中，热力学过程再持续一段合适时间。

按第三种方法，含有至少一种由烷氧基硅烷衍生物功能化或改性的二烯类聚合物的弹性体，通式为I的有机硅烷和炭黑共同进入热力学处理第一阶段，接着，除了硫化体系以外，常用于轮胎制造的橡胶组合物的其他组分被加入其中，热力学过程再持续一段合适时间。

如果炭黑和二氧化硅同时被用做补强剂，依次将功能化或改性的弹性体，通式为I的有机硅烷试剂，二氧化硅和粘合剂进行热力学处理，然后掺入炭黑，在这种情况下热力学处理优选以被一个冷却步骤分开的两个加热步骤而实现，加热步骤是被100℃以下的冷却步骤所分开，如欧洲专利申请A-0,501,22【\*~~501,22~~】2X7

对按照任一实施方案得到的混合物，如公知的，其硫化体系在组合物进行硫化加工之前，最后加到完成步骤中。

以下本发明通过非限制性例证，以实施例的方式来说明，这并非构成对发明范围的限制。

在实施例中，组合物的性质按下述方法进行评价：

肖氏A硬度: 按DIN标准53505进行测量。

门尼粘度: ML (1 + 4) (100 °C), 按ASTM标准D1646进行测量。

300% (ME300), 100% (ME100) 和10% (ME10) 的伸长模量: 按照ISO标准37进行测量。

斯科特 (Scott) 破裂指数: 在20 °C时测量

断裂强度 (RF) 用MPa表示

断裂伸长率 (ER) 用%表示

滞后损耗 (HL): 在60 °C时测定回弹, 用%表示。

在剪切条件下的动力学性质:

按形变函数测量: 在10 Hertz 以下, 用一个范围在0.15%到50%的峰-峰形变进行测量。用MPa表示的非线性, 是剪切模量从0.15%到50%形变之间的差。滞后是由在7%形变, 23 °C条件下, 按ASTM标准D2231-71 (1977年被再次认证) 所测量的 $\tan \delta$ 来表示。

### 实施例1

本对照例的目的在于比较两种组合物与另两种组合物的性质。前两种组合物含有由两种不同烷氧基硅烷功能化的聚合物做为基本成份, 后两种组合物的基本成分是一样的聚合物, 但一种是非功能化的, 而另一种是采用现有技术中的功能化试剂功能化的, 该试剂在以炭黑补强的组合物的轮胎中能产生有利的滞后性质。

在本例的所有试验中, 二烯类聚合物是丁二烯-苯乙烯共聚物, 其中苯乙烯的含量为26%, 以1, 2位键合的丁二烯的含量为41%。

对试验A, 组合物中使用的丁苯共聚物 (SBR A) 是一种由丙基三甲氧基硅烷 (PTSI) 功能化的共聚物。

对试验B, 组合物中使用的丁苯共聚物 (SBR B) 是一种由缩水甘油醚氧基丙基三甲氧基硅烷 (GPTSI) 功能化的共聚物, 商品名为DYNASYLAN GLYMO, 由Huls公司出售, 是按法国专利申请94/08887所描述的方法来制备的。

对试验C, 组合物中使用的丁苯共聚物 (SBR C) 是一种由n-Bu<sub>3</sub>SnCl功能化的共聚物, 如美国专利3,956,232和4,026,865所述。

对试验D, 组合物中使用的丁苯共聚物 (SBR D) 是一种在共聚反应结束时用甲醇终止的非功能化的共聚物。

对于所有的试验, 共聚物是在一个带叶轮搅拌器的、可用容积为32升的反应器里制备。按质量比100:10:4.3:0.3连续地加入甲苯, 丁二烯, 苯乙烯和THF到反应器中, 加入1030微摩尔的活性n-BuLi溶液到1

0 0 g 的单体中, 不同溶液的流速经过计算, 以便在很强的搅拌下都具有4 5 分钟的平均停留时间, 反应温度保持恒定在6 0 °C, 在反应器的出口, 测量的转化率为8 8 %, 共聚物要么用甲醇终止, 要么在后续步骤中被功能化。

在组合物A 和组合物B 中使用的共聚物是按下列描述功能化的。

在反应器的出口, 功能化试剂被加入到位于入口的聚合物中, 如果是P T S I , 将被加入到体积为2 5 0 ml 有2 6 个元件的常用静态混合器的入口处, 如果是G P T S I , 将被加入到体积为2 5 0 ml 的动态混合器的入口处, 这种动态混合器带有调节转速为3 1 0 0 r p m 的搅拌器。功能化试剂的加入量是使功能化试剂与引发剂活性位点数的摩尔比, 对P T S I 是1 . 5 , 对G P T S I 是2 . 0 。功能化反应在6 0 °C条件下进行。功能化试剂加入3 分钟以后, 对1 0 0 份的弹性体加入0 . 5 份的抗氧剂4 , 4 ' - 亚甲基 - 双 - 2 , 6 - 二叔丁基苯酚, 经过常规的溶剂蒸汽洗涤和在5 0 °C烘箱中干燥, 每一种功能化的共聚物便被收集下来。

借助四种共聚物S B R A , B , C , D , 如已知那样制备出用炭黑做唯一补强剂的四种组合物, 其配方如下: (所有组分都以重量份表示)

弹性体	1 0 0
炭黑N 2 3 4	5 0
延展油	5
氧化锌	2 . 5
硬脂酸	1 . 5
抗氧剂 (a )	1 . 9
石蜡 (b )	1 . 5
硫磺	1 . 4
亚磺酰胺 (c )	1 . 4

(a ) 抗氧剂: N - (1 , 3 - 二甲基 - 丁基) - N ' - 苯基 - p - 苯二胺

(b ) 石蜡: 粗晶蜡和微晶蜡的混合物

(c ) 亚磺酰胺: N - 环己基 - 2 - 苯并噻唑基亚磺酰胺

为了在温度为6 0 °C, 搅拌速度平均为4 5 r p m 的7 0 % 填充的密炼机中得到混合物, 各种组合物通过一步制备。

弹性体被加入到密炼室中, 经过合适时间的混合后, 配方中的所有其他组分 (除硫化体系以外) 都被加入其中, 然后进行热力学混合处理一直到温度达到1 8 0 °C。混合物收集下来后, 构成硫化体系的硫磺和亚磺酰胺在3 0 °C的条件下, 与其一同加入到均相整理器上。

硫化是在1 5 0 °C条件下, 经4 0 分钟完成。将硫化后的和未硫化的四种组合物的性质相互比较。

其结果列于表1：

表1

组合物	SBRA	SBRB	SBRC	SBRD
非硫化态的性质				
门尼	70	76	89	68
硫化态的性质				
肖氏硬度	69.0	69.5	64.5	67.5
ME10	6.0	6.0	4.7	5.8
ME100	2.30	2.30	1.86	2.08
ME300	2.90	2.95	2.75	2.57
ME300/ME100	1.27	1.27	1.48	1.24
斯科特破裂指数				
20°C RF	24	24	25	23
20°C ER%	450	450	430	480
HL, 在60°C*	35	34	29	37
作为形变函数的动力学性质				
$\Delta G$ , 在23°C	2.30	2.30	0.95	2.50
$\tan \delta$ , 在23°C	0.25	0.25	0.19	0.27

\*为测量滞后损耗的形变是3 8 %。

对于生胶和硫化胶的基本性质而言，可以看出以烷氧基硅烷功能化的聚合物为基的组合物A 和B 的性质，比组合物D 略有提高，但却远不如组合物C，尤其是对于带有轻微和广泛形变的滞后性质方面。

## 实施例2

本例目的在于说明本发明的组合物的性质的改善。

用例1 中使用的四种共聚物生产四种组合物, 唯一不同的是, 向弹性体中加入通式为I 的有机硅烷试剂, 本处使用的是氨基丙基三-甲氧基硅烷 (A P T S I ), 分子式为:



按上面介绍的第一种方法来比较这四种组合物, 对应1 0 0 份的弹性体将1 重量份的有机硅烷在热力学混合操作2 0 秒后加入到弹性体混合物。

组合物的性质被列于表2 。

表2

组合物	SBRA	SBRB	SBRC	SBRD
-----	------	------	------	------

### 非硫化态的性质

门尼	90	94	85	65
----	----	----	----	----

### 硫化态的性质

肖氏硬度	65.0	64.5	65	68.5
ME10	5.00	5.00	4.90	6.00
ME100	2.10	2.08	1.96	2.10
ME300	2.90	2.95	2.76	2.50
ME300/ME100	1.38	1.42	1.41	1.29

### 斯科特破裂指数

20°C RF	25	26	25	22
20°C ER%	400	400	430	500
HL, 在60°C*	30	29	29	38

### 作为形变函数的动力学性质

$\Delta G$ , 在23°C	1.10	1.00	1.00	2.70
$\tan \delta$ , 在23°C	0.19	0.18	0.19	0.29

\*为测量滞后损耗的形变为38%。

对于硫化态的性质而言，值得一提是，填加到密炼机中的氨基丙基三甲氧基硅烷赋予了利用烷氧基硅烷功能化的SBR A和B的组合物以改善的补强性质和显著改善的滞后性（与用甲醇终止的SBR D的组合物D相比），并且与用n-Bu<sub>3</sub>SnCl功能化的SBR C组合物C在同一水平。

还应该看出，填加氨基丙基三甲氧基硅烷可大大提高组合物SBR A和组合物SBR B的性质，它不影响象组合物SBR C和D这类以炭黑为基（补强剂）的混合物的性质。

### 实施例3

本例的目的在于说明当补强剂不仅仅是炭黑，而是炭黑和二氧化硅的混合物时，组合物的性质也可以提高，用例1中的四种聚合物制备下面四种组合物：

弹性体	100
APTSI	1
二氧化硅*	30
炭黑N234	30
芳香油	15
键合试剂**	2.4
氧化锌	2.5
硬脂酸	1.5
抗氧剂(a)	1.9
石蜡(b)	1.5
硫磺	1.1
亚磺酰胺(c)	2
二苯基胍	1.5

(\*)此二氧化硅是微珠形式的高分散的二氧化硅，商品名Zeosil 1165 MP，由Rhône-Poulenc公司出售。

(\*\*)聚硫有机硅烷，品名为SI69，由Degussa出售。

(a)：抗氧剂：N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-p-苯二胺。

(b)：石蜡：粗晶和微晶石蜡的混合物。

(c)：亚磺酰胺试剂：N-环己基-2-苯并噻唑基亚磺酰胺。

在一优选实施方案中，组合物的获得是通过由冷却过程所分开的二个热力学步骤完成。第一步骤是在密炼机中实现的，其填充系数，温度和轮叶转速与例1中所述一致。将弹性体混炼20秒后，将有机硅烷（本例为APTSI）加入其

中，混合1 分钟后，再加入二氧化硅、键合剂及油，再过1 分钟后，向其中加入炭黑，再加入硬脂酸和石蜡，热力学过程一直持续到温度接近1 6 0 °C，然后收集出弹性体混合物并冷却。

第二步骤也是在相同密炼机中与上述同等的温度和转速条件下实现的。弹性体混合物进行热力学处理合适时间，使温度上升至接近1 0 0 °C，然后加入氧化锌和抗氧剂，热力学过程一直持续到温度接近1 6 0 °C，然后收集混合物。

正如所知，构成硫化体系的三种组分，在最后完成过程中被加入到混合物中。

硫化条件与其他实施例一样：1 5 0 °C，4 0 分钟。

四种组合物的性质被列于表3，前三者与三种对照组合物（S B R A / T，S B R B / T，S B R C / T）进行比较，其所用共聚物相同，但后者不含A P T S I。

表3

组合物	SBRA	SBRB	SBRC	SBRD	SBRA/T	SBRB/T	SBRC/T
非硫化态的性质							
门尼	85	85	70	60	82	82	68
硫化态的性质							
肖氏硬度	64.0	64.5	66	68.5	65	65	66
ME10	4.8	4.8	5.3	6.0	5.0	5.0	5.5
ME100	1.70	1.70	1.60	1.60	1.65	1.65	1.55
ME300	2.10	2.15	1.85	1.80	2.00	2.03	1.80
ME300/ME100	1.24	1.26	1.16	1.13	1.21	1.23	1.16
斯科特破裂指数							
20°C RF	23	23	22	21	22	22	21
20°C ER%	550	550	500	500	500	550	500
HL, 在60°C*	23	22	29	33	25	24	30
作为形变函数的动力学性质							
$\Delta G$ , 在23°C	1.80	1.60	3.00	4.00	2.30	2.00	3.00
$\tan \delta$ , 在23°C	0.18	0.17	0.24	0.27	0.21	0.19	0.24

(\*) 为测量滞后损耗的形变为3.8%。

观察硫化态的性质, 值得注意的是, 无论与用甲醇终止的SBRD的组合物D比较, 还是与用 $n\text{-Bu}_3\text{SnCl}$ 功能化的SBRC的组合物C比较, 在密炼机中加入氨基丙基三甲氧基硅烷会赋予用烷氧基硅烷功能化的组合物A和B大大提高的滞后性能。

还应看到, 加入氨基丙基三甲氧基硅烷明显地提高了组合物SBRA和B的性质, 但并不影响炭黑-二氧化硅混合物类型的组合物SBRC的性质。

由此, 当炭黑不是唯一的填充剂时, 添加通式为I的有机硅烷试剂可以提高

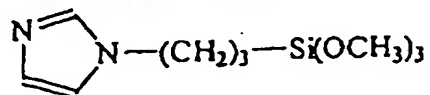


滞后性质。

#### 实施例4

在与采用四种不同有机硅烷试剂的组合物相关的四种试验的基础上，本例说明，与例1的组合物S B R D的各种性质比较，由通式I的有机硅烷试剂所产生的各种组合物，其性能都有很大提高。

在本例当中，同样再生产例2中的组合物S B R B，不同的是，在试验1中有机硅烷试剂是分子式为 $\text{CH}_3\text{-HN-(CH}_2\text{)}_3\text{-Si(OCH}_3\text{)}_3$ 的甲基氨基丙基三甲氧基硅烷 (M A P T S I)；试验2中是分子式为 $(\text{CH}_3)_2\text{-N-(CH}_2\text{)}_3\text{-Si(OCH}_3\text{)}_3$ 的二甲基氨基丙基三甲氧基硅烷 (D M A P T S I)，试验3中是分子式为



的咪唑啉基丙基三甲氧基硅烷 (I M P T S I)，在试验4中是A P T S I。四种组合物的性质被列于表4。

表4

试验	1	2	3	4
非硫化态的性质				
门尼	104	98	88	94
硫化态的性质				
肖氏硬度	66.8	66.5	66.6	64.5
ME10	5.19	5.21	5.17	5.00
ME100	2.31	2.15	2.18	2.08
ME300	3.46	3.16	3.09	2.95
ME300/ME100	1.50	1.47	1.42	1.42
HL, 在60°C*	26.5	27.4	30	29
作为形变函数的动力学性质				
$\Delta G$ , 在23°C	0.90	0.80	1.20	1.00
$\tan \delta$ , 在23°C	0.175	0.169	0.189	0.180

(\*) 为测量滞后损耗的形变是3.8%。

其结果显示, 不同的有机硅烷试剂使组合物的滞后性质与例1 中的组合物S B R D 所显示的性质相比有很大的提高, 而与例1 中的组合物S B R C 所显示的性质相比在同一水平, 本发明的四种组合物的补强性质也有所提高。

鉴于对滞后性质的改进, 本发明的四种组合物, 当以半成品的形式用于轮胎上, 尤其是用作轮胎胎面时, 有可能提高轮胎的抗滚动性和减少燃料消耗。